



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 52 680 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 C 67/08
C 07 C 69/54
C 07 C 67/48

②1 Aktenzeichen: 101 52 680.6
②2 Anmeldetag: 19. 10. 2001
④3 Offenlegungstag: 8. 5. 2003

DE 101 52 680 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Martin, Friedrich-Georg, Dr., 69124 Heidelberg, DE;
Nestler, Gerhard, Dr., Wien, AT; Schröder, Jürgen,
Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern

⑤7 Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und dem Alkohol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators und mindestens eines Polymerisationsinhibitors und in Gegenwart eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, man das Azeotrop abdestilliert und kondensiert, wobei das Kondensat in eine wäßrige und eine organische Phase zerfällt, wobei man

a) die Veresterung in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und

b) in Gegenwart von mindestens 10 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt und entweder

c1) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches) und gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und Alkohol sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

c2) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches), gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) und zumindest einen Teil des Alkohols im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls ...

DE 101 52 680 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators, eines Polymerisationsinhibitors/Polymerisationsinhibitorgemisches und eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet.

[0002] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von höheren Estern der (Meth)acrylsäure mit höheren ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Polyether- oder Polyesteralkoholen geeignet. Vorzugsweise jedoch ist es zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern brauchbar, die ein Molekulargewicht von > 200 g/mol aufweisen. Derartige Ester können nicht mehr durch Destillation gereinigt werden.

[0003] Höhere (Meth)acrylsäureester sind wegen ihrer reaktiven Doppelbindung wertvolle Monomere, die z. B. als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder als Bestandteil von UV-strahlungshärtbaren Druckfarben, Überzugslacken, Form- oder Vergußmassen oder in Klebstoffen Anwendung finden.

[0004] Gefordert werden dabei vor allem farblose Produkte ohne Eigengeruch, mit geringer Säurezahl und hoher Lagerstabilität.

[0005] Die Herstellung höherer (Meth)acrylsäureester durch säurekatalysierte Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines Inhibitors/Inhibitorsystems sowie gegebenenfalls eines Lösungsmittels, wie z. B. Benzol, Toluol, Cyclohexan, ist allgemein bekannt.

[0006] Als Katalysatoren werden in der Regel Schwefelsäure, Aryl- oder Alkylsulfonsäuren oder Gemische davon eingesetzt.

[0007] Da bekanntlich der Bildung des Esters aus (Meth)acrylsäure und Alkohol eine Gleichgewichtsreaktion zugrunde liegt, wird, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen, in der Regel ein Einsatzstoff im Überschuß eingesetzt und/oder das gebildete Veresterungswasser und/oder der Zielester aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Beeinflussung des Veresterungsgleichgewichts durch den Einsatz eines Alkoholüberschusses ist jedoch nachteilig, da dadurch u. a. die Bildung von Ethern aus den Ausgangsalkoholen und von Michael-Additionsprodukten gefördert wird (siehe z. B. US 4 280 010, Spalte 1).

[0008] Unter Michael-Additionsprodukten versteht man die Produkte, die durch Addition von Alkoholen bzw. (Meth)acrylsäure an die Doppelbindung von (Meth)acrylverbindungen gebildet werden, z. B. Alkoxypropionsäuren oder Acryloxypropionsäuren, sowie deren Ester.

[0009] Da die höheren (Meth)acrylsäureester aufgrund ihrer hohen Siedepunkte in der Regel nicht destillativ gereinigt werden können, verbleiben diese Nebenprodukte im Zielester und beeinflussen die Weiterverarbeitung und/oder die Qualität der Folgeprodukte.

[0010] Daher wird bei der Herstellung der höheren (Meth)acrylsäureester in der Regel das Reaktionswasser entfernt und meist ein Überschuß an (Meth)acrylsäure eingesetzt. Das Veresterungswasser wird dabei üblicherweise destillativ, durch Strippen, z. B. mit Luft, oder mit Hilfe eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, abgetrennt.

[0011] Da (Meth)acrylverbindungen allgemein und insbesondere polyfunktionelle (Meth)acrylsäureester leicht zu unerwünschter Polymerisation neigen, besonders unter Einwirkung von Hitze, werden allgemein große Anstrengungen unternommen, um die Bildung von Polymerisat während der Veresterung und der Isolierung des Zielesters zu vermeiden.

[0012] In der Regel führt diese Polymerisatbildung nämlich zu einer Belegung der Reaktorwände, Wärmetauscherflächen und Kolonnenböden (Fouling) sowie zu einem Verstopfen von Leitungen, Pumpen, Ventilen etc. (EP-A 522 709, S. 2, Z. 9-18; US 5 171 888, Spalte 1, Z. 19-38). Die Folge sind teure Abstellungen und aufwendige Reinigungsoperationen, wie z. B. das in der DE-A 195 36 179 beschriebene Kochen mit basischen Lösungen, die anschließend aufwendig entsorgt werden müssen.

[0013] Das Polymerisat im Reaktionsgemisch behindert außerdem die Aufarbeitung, indem es Phasentrennprobleme bei den Waschungen verursacht. Da, wie oben angeführt, die höheren (Meth)acrylsäureester destillativ nicht gereinigt werden können, verbleibt dieses Polymerisat im Zielester und beeinflusst die Weiterverarbeitung und die Qualität der hergestellten Polymerisate bzw. Copolymerisate (US 3 639 459, Sp. 1, Z. 40-55).

[0014] Um die unerwünschte Polymerisatbildung weitgehend zu verhindern, wird allgemein der Einsatz von Polymerisationsinhibitoren bzw. Inhibitorsystemen empfohlen. Im Falle der Herstellung von höheren (Meth)acrylaten werden beispielsweise eingesetzt:

DE 38 43 854: α -substituierte phenolische Verbindungen

DE-A 29 13 218: Organische Ester der phosphorigen Säure und ein- oder zweiwertige Phenole

DE 38 43 938: Unsubstituierte Phenolverbindungen und Aktivkohle

EP 449 919: Hydrochinone, sterisch gehinderte Hydrochinone, z. B. 2,5-Di-tert-Butylhydrochinon, sterisch gehinderte Phenole, z. B. Tocopherole.

Auftretende Färbungen können mit Aluminiumoxid oder Aktivkohle entfernt werden

DE-AS 12 67 547: Kupferoxid/Hydrochinonmonomethylether

DE-OS 20 03 579: Phenothiazin

[0015] Schwierigkeiten können dabei insofern auftreten, daß die Inhibitoren bzw. Inhibitorsysteme einerseits die radikalische Polymerisation bei der Herstellung verhindern müssen, und daß sie andererseits bei Verbleib im Endprodukt die Anwendung der Produkte nicht stören dürfen, d. h. daß es möglich sein muß, ihre Wirkung bei der Anwendung durch gezielte radikalische Reaktionsauslösung zu überwinden. Es kann daher notwendig sein, den "Herstellungsinhibitor" aufwendig abzutrennen und durch einen "Applikationsinhibitor" zu ersetzen (WO 91/08192).

[0016] US 3 639 459 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung monomerer Diester von Glykolen und α,β -ungesättigten Säuren in einem lösungsmittelfreien System mit einem Überschuß an Säure von mindestens 10% bei einer Temperatur unterhalb der Hälfte des Siedepunktes der Säure und Reinigung durch Waschen mit 20 bis 30%iger wäßriger Alkalimetallhydroxidlösung.

[0017] Nachteilig an dem dort beschriebenen Verfahren ist, daß die Reaktionszeiten etwa 20 Stunden betragen, das

Veresterungswasser durch ein Azeotrop mit der Säure im Vakuum entfernt werden muß, was eine aufwendige Vakuumsteuerung im Verlauf der Reaktion (Regelung von 100 mm Hg auf 5 mm Hg je nach Reaktionsfortschritt) erforderlich macht, und das Reaktionsgemisch aufwendig, z. T. bei Temperaturen unter 0°C gehandhabt wird, um eine Esterspaltung durch die hochkonzentrierte Alkalilauge zu vermeiden.

[0018] US 4 187 383 beschreibt ein Veresterungsverfahren von (Meth)acrylsäure mit organischen Polyolen bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 80°C in Gegenwart von 50 bis 5000 ppm eines alkoxy-substituierten Phenols oder alkylierten Alkoxyphenols als Polymerisationsinhibitor, mit dem man Produkte mit einer Farbzahl 4,0 Gardner oder weniger erhält. In Beispiel 1 der genannten Schrift wird das Polyol und ein Lösungsmittel vorgelegt, während der Aufheizphase werden Acrylsäure, Polymerisationsinhibitor und Katalysator zugegeben, nach der Reaktion wird mit 15%iger Natronlauge gewaschen und das Lösungsmittel gestrippt. Die Reaktionszeiten betragen bis zu 35 Stunden, die Farbzahlen nach Gardner betragen bestenfalls < 1 und es ist eine mechanische Rührung erforderlich, ein technisch einfacherer Umlaufverdampfer (s. u.) ist nicht einsetzbar. 1,0 Gardner entsprechen hier etwa 160 APHA, 4,0 Gardner entsprechen etwa 800 APHA, so daß die mit diesem Verfahren erzielbaren Farbzahlen nicht zufriedenstellend sind.

[0019] Um die Veresterungszeit zu verkürzen, schlägt EP-A 331 845 vor, einen Ausgangsstoff in einem Rührreaktor vorzulegen, auf mindestens 100°C zu erhitzen und anschließend den anderen Ausgangsstoff innerhalb des Zeitraums, der notwendig ist um mindestens 65% des Reaktionswassers abzutrennen, kontinuierlich zuzugeben und anschließend bis zur Vervollständigung der Reaktion zu erhitzen. Gegebenenfalls kann ein Lösungsmittel zugegeben werden, das mit Wasser ein Azeotrop mit einem Siedepunkt oberhalb von 100°C bildet.

[0020] Entsprechend den Beispielen beträgt die Lösungsmittelkonzentration im Reaktionsgemisch ca. 3,5% und die Reaktionstemperatur 118–135°C.

[0021] Nach Aussagen dieser Schrift verlangsamen Temperaturen unter 100°C die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich.

[0022] Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches soll nach üblichen Methoden möglich sein. Eine geeignete Aufarbeitung wird jedoch nicht offenbart.

[0023] Nachteilig dabei ist u. a., daß stark gefärbte Produkte erhalten werden, daß das Reaktionsgemisch durch Waschen nicht gereinigt werden kann und daß die Endprodukte eine erhöhte Viskosität und einen erhöhten Salzgehalt aufweisen (s. Vergleichsbeispiele).

[0024] Nachteilig ist darüberhinaus, daß Vorlegen der Gesamtmenge Alkohol beim Aufheizen in Gegenwart des sauren Katalysators zu einer erhöhten Etherbildung führt (Nebenproduktbildung). Vorlegen der Gesamtmenge (Meth)acrylsäure jedoch zu einer vermehrten Bildung von Michael-Additionsprodukten und zu einer erhöhten Polymerisationsgefahr führt, da die (Meth)acrylsäure dann Michael-Additionsprodukte bilden und im schlimmsten Fall unkontrolliert polymerisieren kann (Nebenproduktbildung und Sicherheitsproblem).

[0025] Um einer spontanen Polymerisation z. B. durch lokale Überhitzung vorzubeugen, muß während der Reaktion für eine gute Durchmischung gesorgt werden, wofür in der EP-A 331 845 ausdrücklich ein mechanisches Rührwerk (mechanical agitator, Seite 4, Zeile 6) vorzusehen ist. Solche mechanisch bewegten Teile werden jedoch wegen ihrer Störanfälligkeit möglichst vermieden, generell ist man bestrebt, technisch weniger störungsanfällige Umlaufverdampfer, insbesondere Naturumlaufverdampfer zu verwenden. Außerdem sind der Reaktorgröße Grenzen gesetzt, weil die für den Wärmeübergang zur Verfügung stehende spezifische Wandfläche mit steigender Reaktorgröße abnimmt.

[0026] Das in der EP-A 331 845 vorgestellte Verfahren kann jedoch bei Vorlegen der hochviskosen höheren Alkohole nicht mit einem Naturumlaufverdampfer durchgeführt werden, da der Umlauf wegen der Viskosität der Alkohole nicht oder nur schwer zustande kommt. Eine sichere Durchmischung ist jedoch wegen der geschilderten Sicherheitsproblematik zwingend erforderlich.

[0027] Auch die Zugabe eines Lösungsmittels, wie in der EP-A 331 845 oder US 4 187 383 beschrieben, bringt hier keine Lösung, da das Lösungsmittel mit dem höheren Alkohol vor Beginn der Reaktion häufig zwei Phasen bildet, die zu vermischen Aufgabe des Umlaufverdampfers wäre, der Alkohol als Komponente mit der höheren Dichte dabei jedoch die untere Phase bildet, so daß auch hier der Umlauf nicht sicher zustandekommt.

[0028] Allgemein besteht das bei der Veresterung anfallende Reaktionsgemisch im wesentlichen aus dem Zielester, dem Veresterungskatalysator, den Inhibitoren, der überschüssigen (Meth)acrylsäure, ggf. einem Lösungsmittel und höhermolekularen Nebenprodukten (z. B. Polymerisat, Ether und Michael-Additionsprodukte).

[0029] Der Katalysator, die überschüssige (Meth)acrylsäure und ggf. Teile der Inhibitoren werden in der Regel durch Behandlung mit wäßrigen Basen, z. B. Alkalilösungen und/oder Salzlösungen (DE-A 198 36 788) oder festen pulverförmigen Oxiden, Carbonaten oder Hydroxyden (DE-A 39 39 163, EP 449 919, EP 449 918, DE-OS 14 93 004) oder Ionenaustauschern abgetrennt.

[0030] Bei diesen Reinigungsoperationen machen sich die Nebenprodukte insofern negativ bemerkbar, daß sie die Phasentrennung bei den einzelnen Waschschritten erschweren bzw. sogar verhindern.

[0031] EP-A 890 568 schlägt daher zur Trennung der Phasen eine technisch aufwendige Zentrifuge vor.

[0032] EP-A 933 353 schlägt den Zusatz von organischen, polymeren, anionischen wasserlöslichen Flockungsmitteln vor. Das gebildete Polymerisat ist jedoch in der Regel klebrig und behindert bzw. erschwert die Filtrationsschritte.

[0033] Die überschüssige (Meth)acrylsäure kann auch durch Behandlung mit Epoxyden gebunden (unschädlich gemacht) werden, wobei jedoch die gebildeten Additionsprodukte im Endprodukt verbleiben (DE-C 38 36 370, DE-A 33 16 593).

[0034] Die Abtrennung des ggf. vorhandenen Lösungsmittels zum Entfernen des Reaktionswassers erfolgt üblicherweise destillativ.

[0035] Da die höheren (Meth)acrylsäureester z. T. im Lacksektor Anwendung finden, spielt neben der Reinheit und der Viskosität die Farbe eine große Rolle.

[0036] Da die höheren (Meth)acrylsäureester destillativ nicht gereinigt werden können, wurden verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen, um farblose Endprodukte zu erhalten.

[0037] DE-A 38 43 938 schlägt den Zusatz von Aktivkohle schon während der Veresterung vor, um die Bildung ver-

färbter Reaktionsprodukte zu verhindern (Spalte 2, Z. 63-68). Treten trotzdem Verfärbungen auf, wird eine zusätzliche Behandlung mit einem geeigneten Entfärbungsmittel, z. B. Aluminiumoxid, empfohlen (Spalte 5, Z. 20-27).

[0038] EP-A 995 738 empfiehlt, die Veresterung in Gegenwart von überkritischem Kohlendioxid durchzuführen, um u. a. Verfärbungen zu verhindern.

5 [0039] Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß sie technisch aufwendig sind und/oder komplizierte Apparate und/oder zusätzliche Hilfsstoffe erfordern und im industriellen Maßstab ungeeignet sind.

[0040] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von weitgehend farblosen höheren (Meth)acrylsäureestern in hoher Reinheit und hoher Ausbeute auf einfache Weise und ohne zusätzliche Hilfsstoffe im technischen Maßstab ermöglicht.

10 [0041] Gefunden wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und dem Alkohol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators und mindestens eines Polymerisationsinhibitors und in Gegenwart eines Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, man das Azeotrop abdestilliert und kondensiert, wobei das Kondensat in eine wäßrige- und eine organische Phase zerfällt, wobei man

15 a) die Veresterung in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und
b) in Gegenwart von mindestens 10 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt und entweder

20 c1) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches) und gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und Alkohol sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

25 c2) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches), gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) und zumindest einen Teil des Alkohols im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls den Rest des Alkohols sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

30 c3) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, zumindest einen Teil des Katalysator(gemisches), zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) und zumindest einen Teil der (Meth)acrylsäure im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, den Alkohol und gegebenenfalls den Rest (Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

35 c4) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, zumindest einen Teil des Katalysator(gemisches), zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches), zumindest einen Teil des Alkohols und einen Teil der (Meth)acrylsäure im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, gegebenenfalls den Rest Alkohol und den Rest (Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert.

[0042] Bevorzugt sind die Verfahrensvarianten c1), c2) und c4), besonders bevorzugt sind c1) und c2) und ganz besonders bevorzugt ist c1).

45 [0043] Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht dabei darin, den Katalysator erst vor der Zugabe der restlichen Komponenten zuzugeben, beispielsweise nachdem der Umlauf in Betrieb ist und bevor die restlichen Komponenten zugegeben werden.

[0044] Dies geschieht vorteilhafterweise, wenn die Siedetemperatur des vorgelegten Reaktionsgemischs im wesentlichen erreicht ist, also das Aufheizen im wesentlichen beendet ist. Dies ist der Fall, wenn die Temperatur des Gemisches nicht mehr als 20°C unter der angestrebten Siedetemperatur liegt, bevorzugt nicht mehr als 10°C und besonders bevorzugt nicht mehr als 5°C.

50 [0045] Der Begriff (Meth)acrylsäure wird hier für Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet.

[0046] Das gefundene Verfahren hat folgende Vorteile:

1. Es werden nur technisch einfache Apparate benötigt
- 55 2. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt ohne Hilfsstoffe aus
3. Es tritt keine wesentliche Polymerisatbildung bei Veresterung oder Aufarbeitung auf
4. Es treten keine Phasentrennprobleme bei den Waschungen auf
5. Das Endprodukt ist weitgehend farblos, d. h. die Farbzahl überschreitet 100 APIA nicht
6. Das Endprodukt ist kupferfrei
- 60 7. Es wird ein hoher Veresterungsgrad erreicht
8. Es werden hohe Ausbeuten erzielt
9. Die Endprodukte haben eine niedrige Viskosität

65 [0047] Das bei der Veresterung entstehende Wasser, das mit dem Lösungsmittel ein Azeotrop bildet, wird über eine dem Reaktor aufgesetzte Kolonne ausgeschleust und kondensiert.

[0048] Das anfallende Kondensat (Azeotrop) zerfällt in eine wäßrige Phase, die ausgeschleust und vorteilhaft aufgearbeitet (Rückextraktion der enthaltenen Säure) wird und eine Lösungsmittelphase, die als Rücklauf in die Kolonne und ggf. teilweise in den Reaktor und/oder Verdampfer zurückgeführt wird, wie in der DE-A 199 41 136 und der deutschen

Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 63 175.4 beschrieben ist.

[0049] Eine Rückextraktion der enthaltenen (Meth)acrylsäure erfolgt bevorzugt mit dem verwendeten Lösungsmittel als Extraktionsmittel, beispielsweise mit Cyclohexan, bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C und einem Verhältnis von wäßriger Phase zu Extraktionsmittel von 1 : 5–30, bevorzugt 1 : 10–20. Die im Extraktionsmittel enthaltene Säure kann bevorzugt direkt in die Veresterung geführt werden.

[0050] Nach Beendigung der Veresterung wird das heiße Reaktionsgemisch rasch abgekühlt, ggf. mit Lösungsmittel verdünnt, vorgewaschen, neutralisiert und gegebenenfalls nachgewaschen.

[0051] Anschließend wird das Lösungsmittel vom Zielester destillativ abgetrennt, wobei in einem ersten Schritt die Hauptmenge des Lösungsmittels destillativ abgetrennt wird und der Rest des Lösungsmittels anschließend durch Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas, bevorzugt einem sauerstoffhaltigen Gas, besonders bevorzugt Luft oder Luft-Stickstoff-Gemische.

[0052] Vorteilhaft wird das Strippgas erhitzt.

[0053] Als höhere Alkohole kommen neben hochsiedenden einwertigen Alkoholen mit 10 C-Atomen und mehr, bevorzugt mit 10 bis 30 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 10 bis 20 C-Atomen, auch Di- und Polyole mit 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Hydroxygruppen in Frage.

[0054] Beispiele für hochsiedende einwertige Alkohole sind tert. Butylcyclohexanol, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol) und 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol).

[0055] Beispiele für Di- und Polyole sind 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, 1,2-, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Bisphenol A, Bisphenol F oder 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan. unter diesen bevorzugt sind 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit.

[0056] Ebenfalls in Frage kommen Polycetherole und Polyesterole mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, bevorzugt mit einer mittleren OH-Funktionalität von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 und besonders bevorzugt 1 bis 3, z. B. ethoxylierte und/oder propoxylierte ein- und mehrwertige Alkohole, Phenole oder Fettamine.

[0057] Bevorzugt sind solche Polyetherole und Polyesterole mit einer Molmasse unter 2000 g/mol, bevorzugt 100 bis 2000, besonders bevorzugt 100 bis 1000 und ganz besonders bevorzugt 100 bis 400.

[0058] Beispiele dafür sind

Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000,

Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178,

Polypropylenglykol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, bevorzugt Di- und Tripropylenglykol,

Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 898,

Polyethylenglykolmethylether mit einer Molmasse zwischen 120 und 912, bevorzugt Diethylenglykolmonomethylether und Triethylenglykolmonomethylether,

Polyethylenglykolether mit einer Molmasse zwischen 134 und 926, bevorzugt Diethylenglykolmonoethylether und Triethylenglykolmonoethylether,

Lutensol®, Pluriol®, Pluriol E®- oder Pluriol P®-Marken der BASF AG.

[0059] Weiterhin kann es sich um ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole sowie gemischt-ethoxylierte/propoxylierte Alkohole wie

$R^1-(O-CH_2-CH_2)_x-OH$ oder

$R^1-(O-CH(CH_3)-CH_2)_x-OH$ beziehungsweise $R^1-(O-CH_2-CH(CH_3))_x-OH$,

worin

R^1 für C_1 bis C_{22} -Alkyl und

x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20

steht,

handeln.

[0060] Beispiele für R^1 sind Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, Allyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl.

[0061] Bevorzugt werden solche Alkohole eingesetzt, die pro Hydroxygruppe ein- bis fünfzehnfach ethoxyliert und/oder propoxyliert sind, besonders bevorzugt ein- bis zehnfach und ganz besonders bevorzugt zwei- bis fünffach.

[0062] Beispiele für nach Ethoxylierung und/oder Propoxylierung einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, Allylalkohol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butindiol, 1,4-Butendiol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, But-2-in-1,4-diol, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Glycerin, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol) 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol).

[0063] Insbesondere bevorzugt sind ethoxyliertes und/oder propoxyliertes Methanol, Trimethylolpropan, Pentaery-

thrit, Dipentaerythrit, Glycerin, Ethylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butindiol, Propylenglykol und Neopentylglykol.

[0064] Weiterhin sind ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkylphenole, wie z. B. Nonylphenol, einsetzbar.

[0065] Das erfindungsgemäße Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Stufen:

5

1. Veresterung

[0066] Die Veresterungsapparatur besteht aus einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und einer aufgesetzten Destillationskolonne mit Kondensator und Phasentrenngefäß.

10 [0067] Beim Reaktor kann es sich beispielsweise um einen Reaktor mit Doppelwandheizung oder/und innenliegenden Heizschlangen handeln. Vorzugsweise wird ein Reaktor mit außenliegendem Wärmetauscher und Natur- oder Zwangsumlauf (unter Verwendung einer Pumpe), besonders bevorzugt Naturumlauf, bei dem der Kreislaufstrom ohne mechanische Hilfsmittel bewerkstelligt wird, eingesetzt.

15 [0068] Geeignete Umlaufverdampfer sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in R. Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Beispiele für Umlaufverdampfer sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, etc.

[0069] Selbstverständlich können im Umlauf auch mehrere Wärmetauscher vorhanden sein.

20 [0070] Die Destillationskolonne ist von an sich bekannter Bauart und weist die üblichen Einbauten auf. Als Kolonnen-einbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteltörpern oder Geflechten bevorzugt.

[0071] In der Regel sind 5 bis 20 theoretische Böden ausreichend.

[0072] Der Kondensator und das Trenngefäß sind von herkömmlicher Bauart.

25 [0073] (Meth)acrylsäure und die Alkohole werden in der Regel in äquivalenten Mengen bezogen auf die Hydroxygruppen des Alkohols eingesetzt, es kann aber auch ein Unterschub oder Überschub an (Meth)acrylsäure verwendet werden.

[0074] Vorzugsweise wird ein Überschub an (Meth)acrylsäure pro zu veresternde Hydroxygruppe (Äquivalente) von 5–100 mol% eingestellt, bevorzugt 5 bis 50 mol% und besonders bevorzugt 5 bis 25 mol% und insbesondere 5 bis 10 mol%.

30 [0075] Als Veresterungskatalysatoren kommen die üblichen Mineralsäuren und Sulfonsäuren in Frage, vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkylsulfonsäuren (z. B. Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure) und Arylsulfonsäuren (z. B. Benzol-, p-Toluol- oder Dodecylbenzolsulfonsäure) oder Gemische davon, aber auch saure Ionenaustauscher sind denkbar.

[0076] Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure, Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure oder Gemische davon.

35 [0077] Sie werden in der Regel in einer Menge von 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,5–5, besonders bevorzugt 1–4 und ganz besonders bevorzugt 2–4 Gew.-%.

[0078] Falls erforderlich kann der Veresterungskatalysator aus dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Ionenaustauschers entfernt werden. Der Ionenaustauscher kann dabei direkt in das Reaktionsgemisch gegeben und anschließend abfiltriert oder das Reaktionsgemisch kann über eine Ionenaustauscherschüttung geleitet werden.

40 [0079] Bevorzugt wird der Veresterungskatalysator im Reaktionsgemisch belassen und durch Waschung entfernt (s. u.).

[0080] Geeignete in der Veresterung einsetzbare Polymerisationsinhibitoren sind Phenothiazin, ein- und mehrwertige Phenole, die ggf. eine oder mehrere Alkylgruppen aufweisen, wie z. B. Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, Toluhydrochinon, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), Hydroxyphenole, beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) oder Benzochinon, Aminophenole, wie z. B. para-Aminophenol, Nitrosophenole, wie z. B. para-Nitrosophenol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, Tocopherole, wie z. B. α -Tocopherol sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), Phosphorverbindungen, z. B. Tri-phenylphosphit, Hypophosphorige Säure oder Alkylester der Phosphorigen Säure, Kupfer oder Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom- oder Kupfersalze, beispielsweise -chloride, -sulfate, -salicylate, -tosylate, -acrylate oder -acetate, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4"-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamine, Phenothiazin und Gemische davon.

45 [0081] Bevorzugt wird als Polymerisationsinhibitor(gemisch) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-di-methylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hypophosphorige Säure, Kupferacetat, Kupferchlorid und Kupfersalicylat eingesetzt.

50 [0082] Bevorzugt wird der/das Polymerisationsinhibitor(gemisch) als wäßrige Lösung eingesetzt.

[0083] Zur weiteren Unterstützung der Stabilisierung kann ein sauerstoffhaltiges Gas, bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) anwesend sein.

55 [0084] Dieses sauerstoffhaltige Gas wird vorzugsweise in den Sumpfbereich einer Kolonne und/oder in einen Umlaufverdampfer eindosiert.

[0085] Das Polymerisationsinhibitor(gemisch) wird in einer Gesamtmenge von 0,01–1 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,02–0,8, besonders bevorzugt 0,05–0,5 Gew.-%.

[0086] Als Lösungsmittel zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers eignen sich vor allem aliphatische, cycloa-

liphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon.

[0087] Vorzugsweise kommen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol zur Anwendung. Besonders bevorzugt sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol.

[0088] Die eingesetzte Menge beträgt 10–200 Gew.-%, vorzugsweise 20–100 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Summe von Alkohol und (Meth)acrylsäure.

[0089] Die Reaktionstemperatur liegt allgemein bei 60–140°C, vorzugsweise 70–110°C, ganz besonders bevorzugt bei 75–100°C. Die Anfangstemperatur liegt allgemein unter 100°C, bevorzugt unter 90°C und besonders bevorzugt unter 80°C. In der Regel ist die Endtemperatur der Veresterung um 5–30°C höher als die Anfangstemperatur. Die Temperatur der Veresterung kann durch Variation der Lösungsmittelkonzentration im Reaktionsgemisch bestimmt und geregelt werden, wie in DE-A 199 41 136 und der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 63 175.4 beschrieben.

[0090] Die Veresterung kann drucklos aber auch bei Überdruck oder Unterdruck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei normalem Druck gearbeitet.

[0091] Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 3–20 Stunden, vorzugsweise 5–15 und besonders bevorzugt 7 bis 12 Stunden.

[0092] Eine typische Vorgehensweise für die Verfahrensvariante c1) besteht darin, daß das Gemisch aus zumindest einem Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einem Teil des Katalysator(gemisches) und gegebenenfalls zumindest einem Teil des Inhibitor(gemisches) im Reaktor vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt werden. Siedetemperatur heißt dabei Temperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System.

[0093] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Lösungsmittels vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0094] Bevorzugt werden 0 bis 100% des Polymerisationsinhibitor(gemisches) vorgelegt, besonders bevorzugt 0–75% und insbesondere 0–50%.

[0095] Bevorzugt werden 0 bis 50% Katalysator(gemisch), besonders bevorzugt 0 bis 25% und insbesondere 0% vorgelegt. Entsprechend wird der Katalysator zu 50–100%, 75–100% beziehungsweise 100% erst zugegeben, nachdem das Aufheizen im wesentlichen beendet ist und bevor weitere Substanzen, insbesondere Alkohol und/oder Säure zugegeben werden.

[0096] Im Falle eines Veresterungsreaktors mit Naturumlauf wird besonders darauf geachtet, daß der Umlauf des Gemisches gewährleistet ist. Dies wird beispielsweise festgestellt durch Schaugläser oder an sich bekannte meß- und regeltechnische Einrichtungen z. B. zur Flußmessung im Umlauf.

[0097] Sobald der Umlauf in Betrieb ist, können die (Meth)acrylsäure und der Alkohol, sowie gegebenenfalls restliches Katalysator(gemisch), Polymerisationsinhibitor(gemisch) und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert werden.

[0098] Eine typische Vorgehensweise für die Verfahrensvariante c2) besteht darin, daß das Gemisch aus zumindest einem Teil des Alkohols, zumindest einem Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einem Teil des Katalysator(gemisches) und gegebenenfalls zumindest einem Teil des Inhibitor(gemisches) im Reaktor vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt werden.

[0099] Bevorzugt werden 25 bis 100% des Alkohols vorgelegt, besonders bevorzugt 50–100%, ganz besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0100] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Lösungsmittels vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0101] Bevorzugt werden 0 bis 100% des Polymerisationsinhibitor(gemisches) vorgelegt, besonders bevorzugt 0–75% und insbesondere 0–50%.

[0102] Bevorzugt werden 0 bis 50% Katalysator(gemisch), besonders bevorzugt 0 bis 25% und insbesondere 0% vorgelegt. Entsprechend wird der Katalysator zu 50–100%, 75–100% beziehungsweise 100% erst zugegeben, nachdem das Aufheizen im wesentlichen beendet ist und bevor weitere Substanzen, insbesondere Alkohol und/oder Säure zugegeben werden.

[0103] Im Falle eines Veresterungsreaktors mit Naturumlauf wird besonders darauf geachtet, daß der Umlauf des Gemisches gewährleistet ist (siehe Verfahrensvariante c1)).

[0104] Sobald der Umlauf in Betrieb ist, können die (Meth)acrylsäure, sowie gegebenenfalls restlicher Alkohol, restliches Katalysator(gemisch), Polymerisationsinhibitor(gemisch) und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert werden.

[0105] Eine typische Vorgehensweise für die Verfahrensvariante c3) besteht darin, daß das Gemisch aus zumindest einem Teil der (Meth)acrylsäure, zumindest einem Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einem Teil des Katalysator(gemisches) und zumindest einem Teil des Inhibitor(gemisches) im Reaktor vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt werden.

[0106] Bevorzugt werden 25 bis 100% der (Meth)acrylsäure vorgelegt, besonders bevorzugt 50–100%, ganz besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0107] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Lösungsmittels vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0108] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Polymerisationsinhibitor(gemisches) vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0109] Bevorzugt werden 0 bis 50% Katalysator(gemisch), besonders bevorzugt 0 bis 25% und insbesondere 0% vorgelegt. Entsprechend wird der Katalysator zu 50–100%, 75–100% beziehungsweise 100% erst zugegeben, nachdem das Aufheizen im wesentlichen beendet ist und bevor weitere Substanzen, insbesondere Alkohol und/oder Säure zugegeben werden.

[0110] Im Falle eines Veresterungsreaktors mit Naturumlauf wird besonders darauf geachtet, daß der Umlauf des Gemisches gewährleistet ist (siehe Verfahrensvariante c1)).

[0111] Sobald der Umlauf in Betrieb ist, können der Alkohol, sowie gegebenenfalls die restliche (Meth)acrylsäure,

restliches Katalysator(gemisch), Polymerisationsinhibitor(gemisch) und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert werden.

[0112] Eine typische Vorgehensweise für die Verfahrensvariante c4) besteht darin, daß das Gemisch aus einem Teil der (Meth)acrylsäure, zumindest einem Teil des Alkohols, zumindest einem Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einem Teil des Katalysator(gemisches) und zumindest einem Teil des Inhibitor(gemisches) im Reaktor vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt werden.

[0113] Bevorzugt werden 5 bis 90% der (Meth)acrylsäure vorgelegt, besonders bevorzugt 10–80% und ganz besonders bevorzugt 20–75%.

[0114] Bevorzugt werden 10 bis 100% des Alkohols vorgelegt, besonders bevorzugt 25–100% und ganz besonders bevorzugt 50–90%.

[0115] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Lösungsmittels vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0116] Bevorzugt werden 50 bis 100% des Polymerisationsinhibitor(gemisches) vorgelegt, besonders bevorzugt 75–100% und insbesondere 100%.

[0117] Bevorzugt werden 0 bis 50% Katalysator(gemisch), besonders bevorzugt 0 bis 25% und insbesondere 0% vorgelegt. Entsprechend wird der Katalysator zu 50–100%, 75–100% beziehungsweise 100% erst zugegeben, nachdem das Aufheizen im wesentlichen beendet ist und bevor weitere Substanzen, insbesondere Alkohol und/ oder Säure zugegeben werden.

[0118] Im Falle eines Veresterungsreaktors mit Naturumlauf wird besonders darauf geachtet, daß der Umlauf des Gemisches gewährleistet ist (siehe Verfahrensvariante c1)).

[0119] Sobald der Umlauf in Betrieb ist, können der gegebenenfalls restliche Alkohol, sowie die restliche (Meth)acrylsäure, restliches Katalysator(gemisch), Polymerisationsinhibitor(gemisch) und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert werden.

[0120] Gemeinsam oder getrennt heißt hier über gemeinsame oder getrennte Leitungen, die Zudosierung kann im allgemeinen verhältnismäßig erfolgen.

[0121] Die Zudosierung erfolgt in der Regel innerhalb von 0,5–5 Stunden kontinuierlich oder portionsweise.

[0122] Die einsetzbare (Meth)acrylsäure ist nicht beschränkt und kann im Fall von Roh-(Meth)acrylsäure beispielsweise folgende Komponenten aufweisen:

30	(Meth)acrylsäure	90–99,9 Gew.-%
	Essigsäure	0,05–3,0 Gew.-%
	Propionsäure	0,01–1,0 Gew.-%
	Diacrylsäure	0,01–5,0 Gew.-%
	Wasser	0,05–5,0 Gew.-%
35	Aldehyde	0,01–0,3 Gew.-%
	Inhibitoren	0,01–0,1 Gew.-%
	Maleinsäure(-anhydrid)	0,001–0,5 Gew.-%

[0123] Die eingesetzte Roh-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 200–600 ppm Phenothiazin oder anderen Stabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen.

[0124] Selbstverständlich kann auch Rein-(Meth)acrylsäure eingesetzt werden mit beispielsweise folgender Reinheit:

45	(Meth)acrylsäure	99,7–99,99 Gew.-%
	Essigsäure	50–1000 Gew. ppm
	Propionsäure	10–500 Gew. ppm
	Diacrylsäure	10–500 Gew. ppm
	Wasser	50–1000 Gew. ppm
	Aldehyde	1–500 Gew. ppm
50	Inhibitoren	1–300 Gew. ppm
	Maleinsäure(-anhydrid)	1–200 Gew. ppm

[0125] Die eingesetzte Rein-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 100–300 ppm Hydrochinonmonomethylether oder anderen Lagerstabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen.

[0126] Der vorzugsweise verwendete Naturumlauf kann durch Eindosierung eines Lösungsmittel, bevorzugt des Lösungsmittels, das der organischen Phase der dem Reaktor aufgesetzten Kolonne entstammt, wie in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 100 63 175.4 beschrieben, in den Wärmetauscher unterstützt werden.

[0127] Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird als Azeotrop mit dem Lösungsmittel kontinuierlich über die dem Reaktor aufgesetzte Kolonne aus dem Reaktionsgemisch entfernt und kondensiert, wobei das Kondensat in eine Wasser- und eine organische Phase zerfällt.

[0128] Die wäßrige Phase des Kondensats, die in der Regel 0,1–10 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält, wird abgetrennt und ausgeschleust. Vorteilhaft, kann die darin enthaltene (Meth)acrylsäure mit einem Extraktionsmittel, beispielsweise mit Cyclohexan, bei einer Temperatur zwischen 10 und 40°C und einem Verhältnis von wäßriger Phase zu Extraktionsmittel von 1 : 5–30, bevorzugt 1 : 10–20, extrahiert und in die Veresterung zurückgeführt werden.

[0129] Die organische Phase kann ganz oder teilweise als Rücklauf in die Kolonne und der ggf. überschüssige Rest kann in den Reaktor zurückgeführt werden. Ein Teil dieser Phase kann bei Verwendung eines Naturumlaufs ggf. zur Unterstützung des Naturumlaufs in den Wärmetauscher im Umlaufkreislauf des Reaktors eingebracht werden, bevorzugt

mindestens 10% der organischen Phase, besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%.

[0130] Eine vorteilhafte Variante besteht darin, daß die organische Phase (Lösungsmittelphase) in einen Vorratsbehälter geleitet wird und daß aus diesem Behälter die jeweils erforderliche Lösungsmittelmenge zur Aufrechterhaltung des Rücklaufs, zum Einleiten in den Umlaufverdampfer, sowie als Lösungsmittel für Reaktion und Extraktion entnommen wird.

[0131] Zur weiteren Unterstützung des Umlaufs kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Umlauf eingeleitet werden, beispielsweise in Mengen von 0,1–1, bevorzugt 0,2–0,8 und besonders bevorzugt 0,3–0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

[0132] Der Verlauf der Veresterung kann durch Verfolgung der ausgetragenen Wassermenge und/oder die Abnahme der (Meth)acrylsäurekonzentration im Reaktor verfolgt werden.

[0133] Die Reaktion kann beispielsweise beendet werden, sobald 90% der theoretisch zu erwartenden Wassermenge durch das Lösungsmittel ausgetragen worden sind, bevorzugt bei mindestens 95% und besonders bevorzugt bei mindestens 98%.

[0134] Nach Beendigung der Veresterung wird das Reaktorgemisch auf übliche Weise rasch auf eine Temperatur von 10 bis 30°C abgekühlt, gegebenenfalls durch Zugabe von Lösungsmittel eine Zielesterkonzentration von 60–80% eingestellt und einer Waschapparatur zugeführt.

2. Vorwäsche

[0135] Das Reaktionsgemisch aus 1. wird in einem Waschapparat mit Wasser oder einer 5–30 Gew.-%igen, bevorzugt 5–20, besonders bevorzugt 5–15 Gew.-%igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Kochsalzlösung, behandelt.

[0136] Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Waschflüssigkeit beträgt in der Regel 1 : 0,1–1, bevorzugt 1 : 0,2–0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3–0,7.

[0137] Die Wäsche kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z. B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.

[0138] Verfahrenstechnisch können für eine Wäsche im erfindungsgemäßen Verfahren alle an sich bekannten Extraktions- und Waschverfahren und -apparate eingesetzt werden, z. B. solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid – Liquid Extraction – Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt einstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstromfahrweise sein.

[0139] Vorzugsweise werden Siebboden- oder gepackte beziehungsweise Füllkörperkolonnen, Rührbehälter oder Mixer-Settler-Apparate, sowie Kolonnen mit rotierenden Einbauten eingesetzt.

[0140] Die Vorwäsche wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn Metallsalze, bevorzugt Kupfer oder Kupfersalze als Inhibitoren (mit)verwendet werden.

3. Neutralisation

[0141] Die organische Phase der Vorwäsche, die noch geringe Mengen an Katalysator und die Hauptmenge an überschüssiger (Meth)acrylsäure enthalten kann, wird mit einer 5–25, bevorzugt 5–20, besonders bevorzugt 5–15 Gew.-%igen wäßrigen Lösung einer Base, wie z. B. Natronlauge, Kalilauge, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kalziumhydroxid, Ammoniakwasser oder Kaliumcarbonat, der gegebenenfalls 5–15 Gew.-% Kochsalz, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat zugesetzt sein können, bevorzugt mit Natronlauge oder Natronlauge-Kochsalz-Lösung, neutralisiert.

[0142] Die Zugabe der Base erfolgt in einer Weise, daß die Temperatur im Apparat nicht über 35°C ansteigt, bevorzugt zwischen 20 und 35°C beträgt und der pH-Wert 10–14 beträgt. Die Abfuhr der Neutralisationswärme erfolgt vorzugsweise durch Kühlung des Behälters mit Hilfe von innenliegenden Kühlschlangen oder über eine Doppelwandkühlung.

[0143] Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Neutralisationsflüssigkeit beträgt in der Regel 1 : 0,1–1, bevorzugt 1 : 0,2–0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3–0,7.

[0144] Hinsichtlich der Apparatur gilt das unter "2." Gesagte.

4. Nachwäsche (optional)

[0145] Zur Entfernung von Base- oder Salzspuren aus dem neutralisierten Reaktionsgemisch kann es vorteilhaft sein, eine Nachwäsche mit Wasser oder einer 5–30, bevorzugt 5–20 und besonders bevorzugt 5–15 Gew.-%igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, analog der Vorwäsche durchzuführen.

[0146] Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Waschflüssigkeit beträgt in der Regel 1 : 0,1–1, bevorzugt 1 : 0,2–0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3–0,7.

[0147] Hinsichtlich der Apparatur gilt das unter "2." Gesagte.

5. Lösungsmitteldestillation

[0148] Das gewaschene Reaktionsgemisch wird mit einer derartigen Menge an Lagerstabilisator, bevorzugt Hydrochinonmonomethylether versetzt, daß nach Abtrennung des Lösungsmittels 100–500, bevorzugt 200–500 und besonders bevorzugt 200–400 ppm davon im Zielester (Rückstand) enthalten sind.

[0149] Die destillative Abtrennung der Hauptmenge an Lösungsmittel erfolgt beispielsweise in einem Rührkessel mit Doppelwandheizung und/oder innenliegenden Heizschlangen unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 20–700 mbar, bevorzugt 30 bis 500 und besonders bevorzugt 50–150 mbar und einer Temperatur von 40–80°C.

[0150] Selbstverständlich kann die Destillation auch in einem Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer erfolgen. Dazu wird das Reaktionsgemisch, bevorzugt mehrmals im Kreislauf, unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 20–700 mbar, bevorzugt 30 bis 500 und besonders bevorzugt 50–150 mbar und einer Temperatur von 40–80°C durch den Apparat geführt.

[0151] Vorteilhaft kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Destillationsapparat eingeleitet werden, beispielsweise 0,1–1, bevorzugt 0,2–0,8 und besonders bevorzugt 0,3–0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

[0152] Der Restlösungsmittelgehalt im Rückstand beträgt nach der Destillation in der Regel unter 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5–5% und besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

[0153] Das abgetrennte Lösungsmittel wird kondensiert und bevorzugt wiederverwendet.

6. Lösungsmittelstrippung

[0154] Der Zielester, der noch geringe Lösungsmittelmengen enthält, wird auf 50–80°C erwärmt und die restlichen Lösungsmittelmengen werden mit einem geeigneten Gas in einer geeigneten Apparatur entfernt.

[0155] Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Kolonnen von an sich bekannter Bauart, die die üblichen Einbauten, z. B. Böden, Schüttungen oder gerichtete Packungen, bevorzugt Schüttungen aufweisen. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventillböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Satteln, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Säulen, Top-Pak etc. oder Geflechten, bevorzugt.

[0156] Denkbar ist hier auch ein Fallfilm-, Dünnschicht- oder Wischfilmverdampfer, wie z. B. ein Luwa-, Rotafilm- oder Sambayverdampfer, der als Spritzschutz beispielsweise mit einem Demister ausgerüstet ist.

[0157] Geeignete Gase sind unter den Strippbedingungen inerte Gase, bevorzugt sauerstoffhaltige Gase, besonders bevorzugt Luft oder Gemische aus Luft und Stickstoff (Magerluft), insbesondere solche, die auf 50 bis 100°C vorgewärmt sind.

[0158] Die Strippgasmenge beträgt beispielsweise 5–20, besonders bevorzugt 10–20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

[0159] Falls notwendig kann der Ester nach der Strippung einer Filtration unterworfen werden, um ausgefallene Spuren an Salzen zu entfernen.

[0160] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen höheren (Meth)acrylsäureester sind klar und weitgehend farblos (Farbzahl < 100 APHA entspricht Hazen) und enthalten in der Regel nicht mehr als 0,05 Gew.-% (Meth)acrylsäure, nicht mehr als 0,1 Gew.-% Lösungsmittel, nicht mehr als 0,1 ppm Kupfer und nicht mehr als 20 ppm Natrium.

[0161] Weiterhin ist ein im wesentlichen Trimethylolpropantriacrylat enthaltendes Reaktionsgemisch Gegenstand der vorliegenden Erfindung, das erhältlich ist durch die Verfahrensvariante c1).

[0162] Dazu werden mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% des Lösungsmittels, bezogen auf die Summe von Trimethylolpropan und Acrylsäure, und zumindest ein Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) in einem Reaktor mit Umlauf, bevorzugt Naturumlauf vorgelegt, aufgeheizt und Trimethylolpropan und Acrylsäure im Verhältnis 1 : 3,3 4,5, bevorzugt 1 : 3,6 4,5, besonders bevorzugt 1 : 3,9 4,5 zudosiert, wobei der zur Reaktion erforderliche saure Katalysator, bevorzugt para-Toluolsulfonsäure, vor der Zudosierung von Trimethylolpropan und Acrylsäure zugegeben wird.

[0163] Die Reaktionstemperatur wird auf 70–110°C, bevorzugt auf 75–100°C eingestellt. Die Anfangstemperatur liegt allgemein unter 100°C, bevorzugt unter 90°C und besonders bevorzugt unter 80°C. In der Regel ist die Endtemperatur der Veresterung um 5–30°C höher als die Anfangstemperatur.

[0164] Die Reaktionsdauer beträgt unter 20 Stunden, bevorzugt unter 15 Stunden und besonders bevorzugt unter 10 Stunden.

[0165] Das Reaktionsgemisch wird anschließend gegebenenfalls vorgewaschen, neutralisiert und gegebenenfalls nachgewaschen, anschließend das Lösungsmittel durch Destillieren und Strippen auf einen Gehalt unter 0,5 Gew.-%, bevorzugt unter 0,3 Gew.-% entfernt.

[0166] Selbstverständlich ist Trimethylolpropantriacrylat auch nach den Varianten c2), c3) oder c4) erhältlich, bevorzugt ist jedoch die Variante c1) und besonders bevorzugt die beschriebene Reaktionsführung.

[0167] Das so erhältliche im wesentlichen Trimethylolpropantriacrylat enthaltende Reaktionsgemisch zeichnet sich durch eine Farbzahl von weniger als 100 APHA, bevorzugt weniger als 80 APHA und besonders bevorzugt weniger als 60 APHA und eine Viskosität (nach DN 51562 bei 25°C) von weniger als 160 mPa · s, bevorzugt weniger als 140 mPa · s und besonders bevorzugt weniger als 120 mPa · s und eine Esterzahl (nach DIN 53401) von 180 bis 570, bevorzugt 500 bis 570 und besonders bevorzugt 520 bis 560, aus.

[0168] Analog dieser Vorschrift ist auch ein im wesentlichen Acrylsäureester von alkoxyliertem Trimethylolpropan enthaltendes Reaktionsgemisch erhältlich. Dazu wird ein solches alkoxyliertes Trimethylolpropan als Einsatzstoff in die Veresterung eingesetzt, das durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Alkylenoxiden erhältlich ist. Diese Alkoxylierung ist nicht erfindungswesentlich und dem Fachmann an sich bekannt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, iso-Butylenoxid, Vinyloxyran und/oder Styroloxyran, bevorzugt sind Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder iso-Butylenoxid, besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

[0169] Insbesondere sind im wesentlichen Acrylsäureester von solchem alkoxyliertem Trimethylolpropan enthaltende Reaktionsgemische bevorzugt, die durch Umsetzung von 0,5 bis 10 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol Tri-

methylopropan erhältlich sind.

[0170] Die Viskositäten und Farbzahlen der erhältlichen Reaktionsgemische unterscheiden sich je nach eingesetztem alkoxylierten Trimethylolpropan.

[0171] Das erfindungsgemäße Verfahren ist außer zur Herstellung von Methacrylsäureestern auch zur Herstellung von Estern anderer α,β -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Crotonsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Citrakonsäure, mit Alkoholen und insbesondere den obengenannten Alkoholen, brauchbar.

[0172] In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

[0173] APHA-Farbzahlen wurden gemäß DIN-ISO 6271 bestimmt.

[0174] Viskositäten wurden, wenn nicht anders angegeben, nach DIN 51562 bei 25°C bestimmt.

Beispiel 1

[0175] In einem 10 l Reaktor mit externem Naturumlauferdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Phasentrenngefäß wurden 3 g Hydrochinonmonomethylether als 2%ige wässrige Lösung, 6 g 50%ige unterphosphorige Säure, 1 g Kupfer(II)chlorid als 40%ige wässrige Lösung, und 2000 g Cyclohexan vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt. Die Temperatur im Reaktor betrug etwa 70 bis 75°C. Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlauferdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 2 l/h. Die Kolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt. Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden 300 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure zugegeben und anschließend 2144 g Trimethylolpropan und 3810 g Acrylsäure zudosiert.

[0176] Das über die Kolonne abgetrennte Azeotrop wurde kondensiert und die Wasserphase ausgeschleust. Die Cyclohexanphase wurde teilweise (800 g/h) von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert und teilweise als Rücklauf der Destillationskolonne zugeführt und damit die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Destillationskolonne betrug 1600 g/h. Nach Ende der Zugabe (2 Stunden) wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von 2 Stunden auf 95–99°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 10 Stunden wurde der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch rasch auf 20°C abgekühlt.

[0177] Die abgetrennte Wasserphase (98% der Theorie) enthielt 4,7% Acrylsäure. Das Reaktionsgemisch (6960 g) enthielt 4,1% Acrylsäure.

[0178] Durch Zugabe von Cyclohexan zum Reaktionsgemisch wurde eine Rohesterkonzentration von ca. 65% eingestellt und bei 20°C mit einer 8%igen Kochsalzlösung (1500 g) in einem Rührbehälter gewaschen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer 12%igen Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 13 versetzt, wobei die Temperatur bei 20–40°C gehalten wurde. Die neutralisierte organische Phase nach Abtrennung der wässrigen Phase wurde mit einer 12%igen Kochsalzlösung (1500 g) nachgewaschen.

[0179] Die gewaschene organische Phase wurde mit 1 g Hydrochinonmonomethylether versetzt und in einem Rührbehälter auf 60°C erhitzt und das Cyclohexan destillativ abgetrennt (Endvakuum 100 mbar). Der Restcyclohexangehalt betrug ca. 1,5%.

[0180] In einer Füllkörperkolonne (5 mm Raschigringe) wurde bei 80°C das restliche Cyclohexan mit vorgeheizter Luft (75°C, 30 l/h) bis zu einem Gehalt von < 0,1% abgereichert und anschließend filtrierte.

[0181] Das Endprodukt (4550 g) war klar und weitgehend farblos (Hazen-Farbzahl 30). Der über die Esterzahl ermittelte Veresterungsgrad betrug 90% der Theorie, die Ausbeute 96% der Theorie, der Acrylsäuregehalt 0,04%, der Cyclohexangehalt 0,03%, der Natriumgehalt 12 ppm, der Kupfergehalt < 0,1 ppm und die Viskosität 110 mPa · s.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0182] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch alle Ausgangsstoffe vom Anfang an gemeinsam im Reaktor vorgelegt. Nach einer Veresterungsdauer von 8 Stunden wurde auf 20°C abgekühlt, mit der Kochsalzlösung vorgewaschen und anschließend neutralisiert (pH 13). Es konnte dabei keine Phasentrennung erzielt werden.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0183] Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch durch Reduzierung der Cyclohexanmenge auf 500 g eine Reaktionstemperatur von 120°C eingestellt, die gegen Ende der Reaktion auf 130°C anstieg. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wurde das Gemisch abgekühlt und wie üblich gewaschen. Die Phasentrennzeit im Neutralisationsschritt war dreimal höher als in Beispiel 1.

[0184] Die Farbzahl lag bei 100 APHA, die Viskosität betrug 170 mPa · s.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

[0185] Entsprechend EP 331 845 A2 Beispiel 2 wurde in einem Rührreaktor mit Doppelwandheizung und aufgesetzter Kolonne mit Kondensator und Trenngefäß ein Gemisch aus 711 g Acrylsäure, 6 g Methansulfonsäure, 40 g Toluol und 1,2 g Hydrochinon auf 120°C erhitzt und ein auf 145°C erhitztes Trimethylolpropan (402 g) innerhalb von 2,5 Stunden zudosiert. Die Auskiesung des Wassers wurde ca. 50 Minuten nach Beginn der Zugabe von Trimethylolpropan gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden waren 95% der theoretischen Wassermenge ausgeschleust.

[0186] Das stark gefärbte Reaktionsgemisch (APHA-Farbzahl: 500) wurde mit einer 12%igen Natronlauge bei 25–40°C neutralisiert (pH 13). Auch nach mehrstündigen Stehen trat keine Phasentrennung auf.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

[0187] Die Veresterung wurde wie in Beispiel 4 durchgeführt. Das auf 25°C abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit pulverförmigen Natriumcarbonat behandelt und filtriert. Das neutralisierte Reaktionsgemisch mußte zweimal filtriert werden, um ein klares Produkt zu erhalten (Farbzahl 400). Eine Behandlung mit Aktivkohle (50 g) führte nur zu einer unwesentlichen Verbesserung der Farbzahl (300 APHA). Nach Abtrennung des Toluols im Vakuum (80°C, 20 mbar) betrug die Viskosität 180 mPa · s und der Na-Gehalt 60 ppm.

Beispiel 6

[0188] In einem 10 l Reaktor mit externem Naturumlauferdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Phasentrenngefäß wurden 3264,5 g Tripropylenglykol, 3 g Methoxyphenol als 2%ige wässrige Lösung, 6 g 50%ige unterphosphorige Säure, 1 g Kupfer(II)chlorid als 20%ige wässrige Lösung, 300 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1800 g Cyclohexan vorgelegt.

[0189] Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Die Temperatur im Reaktor betrug 72–76°C. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlauferdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 2 l/h.

[0190] Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt.

[0191] Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden über 2 Stunden 2700 g Acrylsäure zudosiert.

Das über die Kolonne abgetrennte Azeotrop wurde kondensiert und die Wasserphase ausgeschleust. Die Cyclohexanphase wurde teilweise (800 g/h) von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert und teilweise als Rücklauf der Destillationskolonne zugeführt und damit die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Destillationskolonne betrug 1600 g/h. Nach der Acrylsäurezugabe wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von 2 Stunden auf 96–99°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 10 Stunden wurde der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch rasch auf 10°C abgekühlt. Die abgetrennte Wasserphase (98% der Theorie) enthielt 6,4% Acrylsäure. Das Reaktionsgemisch (7320 g) enthielt 3,5% Acrylsäure.

[0192] Durch Zugabe von Cyclohexan zum Reaktionsgemisch wurde eine Rohesterkonzentration von ca. 65% eingestellt, auf 10°C abgekühlt und mit einer 8%igen Kochsalzlösung (1500 g) in einem Rührbehälter gewaschen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer 12%igen Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 13 versetzt, wobei die Temperatur bei 20–30°C gehalten wurde.

[0193] Die neutralisierte organische Phase wurde mit 1 g Hydrochinonmonomethylether versetzt und in einem Rührbehälter auf 60°C erhitzt und das Cyclohexan destillativ abgetrennt (Endvakuum 100 mbar). Der Restcyclohexangehalt betrug ca. 1,5%.

[0194] In einer Füllkörperkolonne (5 mm Raschigringe) wurde bei 70°C das restliche Cyclohexan mit vorgeheizter Luft (60°C, 30 l/h) bis zu einem Gehalt von < 0,1% angereichert.

[0195] Das Endprodukt (5010 g) war klar und weitgehend farblos (Hazen-Farbzahl 20). Der über die Esterzahl ermittelte Veresterungsgrad betrug 99% der Theorie, die Ausbeute 98% der Theorie, der Acrylsäuregehalt 0,04% und der Cyclohexangehalt 0,03% und einer Viskosität (nach DIN 51562 bei 25°C) von 10 mPa · s.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

[0196] Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren, jedoch keine Vorwäsche mit der Kochsalzlösung durchgeführt. Der Kupfergehalt im Endprodukt betrug 15 ppm.

Beispiel 8

[0197] In einem 10 l Reaktor mit externem Naturumlauferdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Phasentrenngefäß wurden 2814 g Dipropylenglykol, 3 g Methoxyphenol als 2%ige wässrige Lösung, 6 g 50%ige unterphosphorige Säure, 1 g Kupfer(II)chlorid als 40%ige wässrige Lösung, 300 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure und 1700 g Cyclohexan vorgelegt.

[0198] Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Die Temperatur im Reaktor betrug 73–76°C. Zusätzlich wurde Luft in den Naturumlauferdampfer geleitet, die Luftmenge betrug 2 l/h.

[0199] Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt.

[0200] Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden über 2 Stunden 3200 g Acrylsäure zudosiert. Das über die Kolonne abgetrennte Azeotrop wurde kondensiert und die Wasserphase ausgeschleust. Die Cyclohexanphase wurde teilweise (800 g/h) von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert und teilweise als Rücklauf der Destillationskolonne zugeführt und damit die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Kolonne betrug 1600 g/h. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 2 Stunden auf 95–98°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 8 Stunden wurde der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch rasch auf 20°C abgekühlt. Die abgetrennte Wasserphase (94% der Theorie) enthielt 8,9% Acrylsäure. Das Reaktionsgemisch (9000 g) enthielt 6,2% Acrylsäure.

[0201] Durch Zugabe von Cyclohexan zum Reaktionsgemisch wurde eine Rohesterkonzentration von ca. 70% eingestellt, auf 10°C abgekühlt und mit einer 8%igen Kochsalzlösung (1500 g) in einem Rührbehälter gewaschen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer 12%igen Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 13 versetzt, wobei die Temperatur bei 20–30°C gehalten wurde.

[0202] Die neutralisierte organische Phase wurde mit 1 g Hydrochinonmonomethylether versetzt und in einem Rührbehälter auf 60°C erhitzt und das Cyclohexan destillativ abgetrennt (Endvakuum 100 mbar). Der Restcyclohexangehalt betrug ca. 1,5%.

[0203] In einer Füllkörperkolonne (5 mm Raschigringe) wurde bei 70°C das restliche Cyclohexan mit vorgeheizter Luft (60°C, 30 l/h) bis zu einem Gehalt von < 0,1% abgereichert.

[0204] Das Endprodukt (4970 g) war klar und weitgehend farblos (Hazen-Farbzahl < 50). Der über die Esterzahl ermittelte Veresterungsgrad betrug 99% der Theorie, die Ausbeute 98% der Theorie, der Acrylsäuregehalt 0,03% und der Cyclohexangehalt 0,06% und einer Viskosität (nach DIN 51562 bei 20°C) von 9 mPa · s.

Beispiel 9

[0205] In einem 10 l Reaktor mit externem Naturumlauferdampfer, Destillationskolonne, Kondensator und Phasentrenngefäß wurden 2000 g Cyclohexan, 3 g Methoxyphenol als 2%ige wässrige Lösung, 6 g 50%ige unterphosphorige Säure, 1 g Kupfer(II)chlorid als 40%ige wässrige Lösung und 300 g 65%ige p-Toluolsulfonsäure vorgelegt.

[0206] Der Naturumlauferdampfer war ein mit Wärmeträgeröl beheizter Rohrbündelwärmetauscher. Die Temperatur im Reaktor betrug 72–76°C. Die Destillationskolonne hatte einen Durchmesser von 50 mm, eine Länge von 700 mm und war mit 8 mm Glasringen gefüllt.

[0207] Nachdem die vorgelegte Mischung im Verdampfer umlief, wurden 3520 g eines mit 1 Mol/Mol Ethylenoxid und 3 Mol/Mol Propylenoxid oxyliertem Trimethylolpropan und 2800 g Acrylsäure zudosiert. Das über die Kolonne abgetrennte Azeotrop wurde kondensiert und die Wasserphase ausgeschleust. Die Cyclohexanphase wurde teilweise (800 g/h) von unten in den Naturumlauferdampfer dosiert und teilweise als Rücklauf der Destillationskolonne zugeführt und damit die Reaktorinnentemperatur geregelt. Der Mindestrücklauf der Kolonne betrug 1600 g/h. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von 2 Stunden auf 95–99°C angehoben. Nach einer Veresterungsdauer von 8 Stunden wurde der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch rasch auf 20°C abgekühlt. Die abgetrennte Wasserphase (100% der Theorie) enthielt 2,6% Acrylsäure. Das Reaktionsgemisch (6935 g) enthielt 3,2% Acrylsäure.

[0208] Durch Zugabe von Cyclohexan zum Reaktionsgemisch wurde eine Rohesterkonzentration von ca. 60% eingestellt und bei 20°C mit einer 8%igen Kochsalzlösung (1500 g) in einem Rührbehälter gewaschen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer 12%igen Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 13 versetzt, wobei die Temperatur bei 20–35°C gehalten wurde. Die neutralisierte organische Phase wurde mit einer 26%igen Kochsalzlösung (1500 g) nachgewaschen.

[0209] Die gewaschene organische Phase wurde mit 1 g Hydrochinonmonomethylether versetzt und in einem Rührbehälter auf 60°C erhitzt und das Cyclohexan destillativ abgetrennt (Endvakuum 100 mbar). Der Restcyclohexangehalt betrug ca. 1,5%.

[0210] In einer Füllkörperkolonne (5 mm Raschigringe) wurde bei 80°C das restliche Cyclohexan mit vorgeheizter Luft (75°C, 30 l/h) bis zu einem Gehalt von < 0,1% abgereichert.

[0211] Das Endprodukt (4180 g) war klar und weitgehend farblos (Hazen-Farbzahl 30). Der über die Esterzahl ermittelte Veresterungsgrad betrug 96% der Theorie, die Ausbeute 96% der Theorie, der Acrylsäuregehalt 0,04% und der Cyclohexangehalt 0,03% und einer Viskosität (nach DIN 53229 bei 23°C) von 100 mPa · s.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure und dem Alkohol in Gegenwart mindestens eines sauren Katalysators und mindestens eines Polymerisationsinhibitors und in Gegenwart eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, man das Azeotrop abdestilliert und kondensiert, wobei das Kondensat in eine wässrige und eine organische Phase zerfällt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

a) die Veresterung in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und

b) in Gegenwart von mindestens 10 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt und entweder

c1) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches) und gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und Alkohol sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

c2) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, gegebenenfalls einen Teil des Katalysator(gemisches), gegebenenfalls zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) und zumindest einen Teil des Alkohols im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls den Rest des Alkohols sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

c3) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, zumindest einen Teil des Katalysator(gemisches), zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) und zumindest einen Teil der (Meth)acrylsäure im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, den Alkohol und gegebenenfalls den Rest (Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsinhibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert, oder

c4) zumindest einen Teil des Lösungsmittels, zumindest einen Teil des Katalysator(gemisches), zumindest einen Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches), zumindest einen Teil des Alkohols und einen Teil der (Meth)acrylsäure im Veresterungsreaktor vorlegt, auf Siedetemperatur der Komponente mit dem geringsten Siedepunkt im System aufheizt und, sobald der Umlauf in Betrieb ist, gegebenenfalls den Rest Alkohol und den Rest (Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls restlichen Katalysator, Polymerisationsin-

hibitor und Lösungsmittel gemeinsam oder getrennt zudosiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Schritten c1), c2) oder c3) den Katalysator/das Katalysatorgemisch vor der Zugabe der weiteren Substanzen zugibt nachdem das Aufheizen im wesentlichen beendet ist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor mit einem Naturumlaufverdampfer versehen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der organischen Phase des Kondensats in den Naturumlaufverdampfer geführt wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein inertes Gas in den Naturumlaufverdampfer geführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch vorgewaschen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch mit wäßriger Base neutralisiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Neutralisation 35°C nicht übersteigt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel mit einem inerten Gas aus dem Reaktionsgemisch gestrippt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinhibitor(gemisch) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hypophosphorige Säure, Kupferacetat, Kupferchlorid und Kupfersalicylat einsetzt.
- 20 11. Im wesentlichen Trimethylolpropantriacyrat enthaltendes Reaktionsgemisch, dadurch erhältlich, daß man mindestens 10 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf die Summe von Trimethylolpropan und Acrylsäure, und zumindest ein Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) in einem Reaktor mit Umlauf vorlegt, aufheizt und Trimethylolpropan und Acrylsäure im Verhältnis 1 : 3,3–4,5 zudosiert, wobei man den zur Reaktion erforderlichen sauren Katalysator vor der Zudosierung von Trimethylolpropan und Acrylsäure zugibt, dabei die Reaktionstemperatur auf 70–110°C einstellt und die Reaktionsdauer unter 20 Stunden beträgt, man das Reaktionsgemisch anschließend gegebenenfalls vorwäscht, neutralisiert und gegebenenfalls nachwäscht und anschließend das Lösungsmittel durch Destillieren und Strippen auf einen Gehalt unter 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, entfernt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein im wesentlichen Trimethylolpropantriacyrat enthaltendes Reaktionsgemisch herstellt.
13. Im wesentlichen Trimethylolpropantriacyrat enthaltendes Reaktionsgemisch erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12.
- 35 14. Im wesentlichen Trimethylolpropantriacyrat enthaltendes Reaktionsgemisch erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12 mit einer Farbzahl von weniger als 100 APHA und einer Viskosität von weniger als 160 mPa · s und/oder einer Esterzahl von 480 bis 570.
15. Im wesentlichen Acrylsäureester von alkoxyliertem Trimethylolpropan enthaltendes Reaktionsgemisch, dadurch erhältlich, daß man mindestens 10 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf die Summe von alkoxyliertem Trimethylolpropan und Acrylsäure, und zumindest ein Teil des Polymerisationsinhibitor(gemisches) in einem Reaktor mit Umlauf vorlegt, aufheizt und alkoxyliertes Trimethylolpropan und Acrylsäure im Verhältnis 1 : 3,3–4,5 zudosiert, wobei man den zur Reaktion erforderlichen sauren Katalysator vor der Zudosierung von alkoxyliertem Trimethylolpropan und Acrylsäure zugibt, dabei die Reaktionstemperatur auf 70–110°C einstellt und die Reaktionsdauer unter 20 Stunden beträgt, man das Reaktionsgemisch anschließend gegebenenfalls vorwäscht, neutralisiert und gegebenenfalls nachwäscht und anschließend das Lösungsmittel durch Destillieren und Strippen auf einen Gehalt unter 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, entfernt.